

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3311343 A1

⑤1 Int. Cl. 3:
B22F 9/08

②1 Aktenzeichen: P 33 11 343.2
②2 Anmeldetag: 29. 3. 83
④3 Offenlegungstag: 4. 10. 84

DE 3311343 A1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Walz, Alfred, Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing., 7830
Emmendingen, DE

VERPÄTEN

⑤4 Metallpulver und Verfahren zu dessen Herstellung

Es werden porenfreie Metallpulver mit Pulverteilchen mit einer einfach gekrümmten, glatten Oberfläche und einem mittleren Durchmesser von 5 bis 35 μ beschrieben. Die Pulver werden dadurch hergestellt, daß man einen Metallschmelzestrom und Gas in eine Öffnung eines Behälters einströmen läßt, wobei das Verhältnis von Gasdruck in der Nähe der Einströmöffnung oberhalb des Behälters und Gasdruck innerhalb des Behälters größer als 5 vorgegeben wird und die Öffnung so gewählt ist, daß das Verhältnis der in den Behälter eintretenden Massenströme von Gas und Metallschmelze größer als 8 ist.

DE 3311343 A1

Patentansprüche

1. Porenfreie Metallpulver gekennzeichnet durch Pulverteilchen mit einer einfach gekrümmten, glatten Oberfläche und einem mittleren Durchmesser von 5 bis 35 μ .
2. Metallpulver nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Pulverteilchendurchmesserverteilung mit einer Standardabweichung von maximal 2,5.
3. Metallpulver nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens 90 % der Pulverteilchen eine Abweichung von weniger als 10 % von der Kugelform aufweisen.
4. Metallpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch einen mittleren Pulverteilchendurchmesser von 5 bis 20 μ , vorzugsweise 8 bis 15 μ .
5. Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Metallschmelzestrom und Gas in eine Öffnung eines Behälters einströmen läßt, wobei das Verhältnis von Gasdruck in der Nähe der Einströmöffnung oberhalb des Behälters und Gasdruck innerhalb des Behälters größer als 5 vorgegeben wird und die Öffnung so gewählt ist, daß das Verhältnis der in den Behälter eintretenden Massenströme von Gas und

Metallschmelze größer als 8 ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in dem Behälter einströmende Gas vor dem Einströmen eine Temperatur im Bereich zwischen dem 0,7 und 1,5-fachen der Erstarrungstemperatur der Schmelze in °K aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschmelze an einer Stelle in der Behälteröffnung mit dem Gas in Berührung gebracht wird, an der der Gasdruck auf weniger als ~~die~~ 60 % des Drucks vor der Öffnung abgefallen ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallschmelze an einer Stelle in der Behälteröffnung mit dem Gas in Berührung gebracht wird, an der der Gasdruck noch mindestens ein Fünftel, vorzugsweise mindestens ein Drittel des Drucks vor der Behälteröffnung beträgt.
9. Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulvern, gekennzeichnet durch zwei durch mindestens eine Gasdurchtrittsöffnung verbundene Gasräume, Mitteln zur Erzeugung einer Druckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen, einem in dem Gasraum mit höherem Druck angeordneten Schmelzetiegel mit mindestens einer Schmelzeaustrittsöffnung,

Le A 20 977

wobei die Schmelzeaustrittsöffnung symmetrisch zur Gasdurchlaßöffnung angeordnet ist.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Gasdurchtrittsöffnung von der Stelle des ersten Querschnitts an in Strömungsrichtung mit einem Winkel von mindestens 90° , vorzugsweise 120° erweitert.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzeaustrittsöffnung etwa in der Ebene der engsten Stelle der Gasdurchlaßöffnung mündet.
12. Verwendung der Metallpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von hochtemperaturbeständigen Sinterlegierungen und Sinterformkörpern.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Dp/by-c

28. März 1983

Metallpulver und Verfahren zu dessen Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft besonders feinteilige Metallpulver, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Pulvermetallogie hat zur Entwicklung von Werkstoffen geführt, die nicht mehr üblichen Verarbeitungsmethoden
5 wie Verformung und spanabhebender Verarbeitung zugänglich sind. Besondere Bedeutung haben Sinterlegierungen erlangt, bei denen feinteilige Metallpulver unterschiedlicher Metalle gemischt und erst während des Sintervorgangs legiert werden. Die Formgebung bei der
10 Sintermetallogie erfolgt durch den Sinterprozeß.

Die Sintermetallogie fordert nun möglichst feinteilige Metallpulver, um einerseits möglichst glatte Oberflächen erreichen zu können und andererseits eine möglichst große Oberfläche für die Ausbildung von
15 Sinterlegierungen zur Verfügung zu stellen. Ferner ist es wünschenswert, möglichst dichte, kugelförmige Pulverteilchen einzusetzen, um möglichst dichte Sinterkörper zu erhalten.

Le A 20 977

Es scheint nun, daß die große Oberflächenspannung der Metallschmelzen den üblichen Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, wie Druckzerstäubung oder Flammenzerstäubung eine natürliche Grenze setzt, die etwa bei 50 μ m Pulverdurchmesser liegt. Bei Erreichen dieser Grenze ist es kaum noch möglich, Schmelzekugeln weiter zu verteilen. Die Oberflächenspannung setzt der weiteren Zerteilung einen um so größeren Widerstand entgegen, je enger der Krümmungsradius der Schmelzeoberfläche bereits ist.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das es erlaubt Metallpulver herzustellen, deren Pulverteilchen dicht und porenfrei sind, sowie eine sehr gut angenäherte Kugelform und mittlere Durchmesser von weit unterhalb von 50 μ aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung sind daher porenfreie Metallpulver, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Pulverteilchen einfach gekrümmte, glatte Oberflächen und einen mittleren Durchmesser von 5 bis 35 μ aufweisen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Metallpulver weisen mittlere Pulverteilchendurchmesser zwischen 5 und 20 μ , vorzugsweise zwischen 8 und 15 μ auf. Die erfindungsgemäß bevorzugten Pulverteilchen weisen ferner Durchmesserverteilungen mit einer Standardabweichung von maximal 2,5, besonders bevorzugt einer Standardabweichung von maximal 2,0 auf. Die Standardabweichung wird dabei auf die

Anzahlhäufigkeit des Pulverdurchmessers in einer Herstellungsscharge ohne Aussichtung grober Pulverteilchen definiert.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Metallpulver bestehen überwiegend aus annähernd streng kugelförmigen Einzelpulverteilchen. 90 % der das Metallpulver bildenden Pulverteilchen sollen eine Abweichung von weniger als 10 % von der Kugelform aufweisen. Dabei bedeutet ein Abweichen um 10 % von der Kugelform, daß der größte Durchmesser des Pulverteilchens maximal 10 % größer ist als der kleinste Durchmesser.

Wesentlich für die besondere Eignung der erfindungsgemäßen Metallpulver für die Sintermetalllogie ist, daß die Pulverteilchen einfach gekrümmte Oberflächen aufweisen. Dabei soll unter einer einfach gekrümmten Oberfläche verstanden werden daß jede Tangente an der Oberfläche nur einen Berührungspunkt mit dem Metallteilchen aufweist.

Als Metalle können alle Metalle bzw. Metall-Legierungen eingesetzt werden. Insbesondere kommen Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium oder deren Legierungen in Frage. Die Metallpulver können kristalline Struktur aufweisen oder amorph sein. Insbesondere ist es auch möglich, z.B. Eisenlegierungen mit Zusätzen von Kristallisationsinhibitoren wie Chrom oder Bor als erfindungsgemäße Metallpulver zu erhalten. Erfindungsgemäße Metallpulver aus Silber, Platin, Iridium oder Legierungen hiermit eignen sich für den Einsatz als Katalysatoren.

- 4 -

. 7 .

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Metallschmelzestrom und Gas in eine Öffnung eines Behälters einströmen läßt, wobei das Verhältnis von Gasdruck in der Nähe der Einströmöffnung außerhalb des Behälters und Gasdruck innerhalb des Behälters größer als 5 vorgegeben wird und ferner die Öffnung des Behälters so gewählt ist, daß das Verhältnis der in den Behälter eintretenden Massenströme von Gas und Metallschmelze größer als 8 ist. Die Temperatur des in dem Behälter durch die Öffnung einströmenden Gases soll vor dem Einströmen im Bereich zwischen dem 0,7 und 1,5-fachen der Erstarrungstemperatur der Schmelze in °K betragen. Das Verhältnis der Massenströme von Gas und Schmelze soll vorzugsweise kleiner als 25, besonders bevorzugt kleiner als 15 sein.

Die Metallschmelze tritt vorzugsweise erst an einer Stelle in der Behälteröffnung mit dem in die Öffnung einströmenden Gas in Berührung, an der der Gasdruck auf weniger als 60 % des Drucks vor der Öffnung abgefallen ist, d.h. an einer Stelle, an der das Gas bereits fast Schallgeschwindigkeit aufweist. Der Druck an der Stelle, an der Schmelze und Gas in Berührung treten, soll jedoch mindestens noch ein fünftel, vorzugsweise noch ein mindestens drittel des Gasdrucks vor der Behälteröffnung sein.

Vorzugsweise soll das Gas an der ersten Berührungsstelle mit der Metallschmelze Überschallgeschwindigkeit aufweisen.

Als Gase können alle Gase eingesetzt werden, die nicht

Le A 20 977

mit der Metallschmelze reagieren. Sauerstoff ist daher im allgemeinen zu vermeiden. Vorzugsweise werden hochreine Inertgase wie Helium oder Argon eingesetzt. Bei Metallen, die keine Hydride bilden, kann auch Wasserstoff eingesetzt werden. Bei Metallen, die keine Nitride bilden, kann Stickstoff eingesetzt werden. Auch Verbrennungsabgase wie Kohlenmonoxid können unter gewissen Bedingungen vorteilhaft sein. Ferner ist es möglich, über die Steuerung der Gaszusammensetzung besondere Effekte zu erzielen. Zum Beispiel durch Einsatz eines Gases mit geringem Sauerstoffpartialdruck können Metallpulver mit einer oberflächlichen Oxidschicht erhalten werden, die z.B. vorteilhaft als Katalysatoren eingesetzt werden können.

Es wird angenommen, daß die Bildung feinsten Metallpulver nach dem erfindungsgemäßen Verfahren über die Zwischenstufe der Ausbildung von Schmelzefäden erfolgt, wobei die Schmelzefäden aufgrund des hohen Verhältnisses von Oberflächenspannung zu Viskosität einen thermodynamisch extrem instabilen Zwischenzustand darstellen. Aufgrund ihrer Instabilität neigen die Schmelzefäden zum Zerfall in Tröpfchen. Die Temperatur des gasförmigen Mediums muß daher hinreichend hoch gewählt werden, daß die Schmelzefäden nicht vor dem Zerfall in Tröpfchen erstarren. Die Ausbildung der Faserzwischenstufe erfolgt innerhalb sehr kurzer Zeit. Die Schmelze zerplatzt beim Eintritt in das starke Druckgefälle und wird durch die hohe Gasgeschwindigkeit zu Fasern ausgezogen. Für die Herstellung sehr feiner Pulver ist es daher wesentlich, daß die Ausbildung hinreichend dünner Schmelzefasern vor dem Zerfall in Tröpfchen erfolgt.

Le A 20 977

- 6 -

. 9.

Vorzugsweise tritt daher die Schmelze an der Stelle aus dem Tiegel aus, d.h. tritt mit dem Gas in Berührung, an der der höchste Druckgradient der Gasströmung vorliegt und gleichzeitig die Gasströmung bereits eine hinreichend hohe Geschwindigkeit, aber noch eine ausreichende Dichte zum Ausziehen des zerplatzten Schmelzestroms aufweist. Die Dichte soll vorzugsweise noch mindestens 0,4 bar betragen.

Der Druck vor der Öffnung des Behälters kann 1 bis 30 bar, vorzugsweise 1 bis 10 bar betragen. Im allgemeinen ist ein Druck von 1 bar ausreichend. Durch Anwendung von höherem Druck ist es möglich, sowohl den Druckgradienten $\Delta p / \Delta l$, der das Zerplatzen des Schmelzestromes bewirkt, als auch die Dichte der das Ausziehen der zerplatzten Schmelze bewirkenden Überschallströmung zu erhöhen.

Würde man demnach die Einströmöffnung für das Gas in Analogie zum Düsenblasverfahren zur Herstellung von Fasern als Düse betrachten, so soll die Düse in Strömungsrichtung möglichst kurz ausgebildet sein, so daß der Druckgradient unterhalb der Stelle des engsten Düsenquerschnitts möglichst groß ist.

Für Ausbildung von Pulvern darf die Schmelze nicht im Faserzwischenzustand erstarren. Für Metallschmelzen mit Schmelzetemperaturen bis 600°C läßt sich die Erstarrung von Fasern durch die Steuerung der Gastemperatur im allgemeinen verhindern. Metalle mit höherer Erstarrungstemperatur geben ihre Wärme überwiegend durch Strahlung ab.

Le A 20 977

- 1 -

. 10 .

Zur Ausbildung von möglichst angenähert kugelförmigen Pulverteilchen werden solche Metalle im Schmelztiegel vorzugsweise auf Temperaturen von einigen 100 K über die Erstarrungstemperatur aufgeheizt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Herstellung von Metallpulvern, die aus zwei Gasräumen besteht, wobei die Gasräume durch mindestens eine Gasdurchtrittsöffnung verbunden sind, die ferner Mittel zur Erzeugung einer Druckdifferenz zwischen den beiden Gasräumen aufweist, die ferner ein Schmelztiegel im Gasraum mit dem höheren Druck enthält, wobei der Schmelztiegel mindestens eine Schmelzeaustrittsöffnung, die symmetrisch zur Gasdurchlaßöffnung angeordnet ist, aufweist. Die Gasdurchtrittsöffnung kann als schlitzförmige Öffnung ausgebildet sein, wobei der Schmelztiegel eine Vielzahl von in der Mittelebene der schlitzförmigen Gasdurchtrittsöffnung angeordnete Schmelzeaustrittsöffnungen aufweist. Die Gasdurchlaßöffnungen können aber auch als kreissymmetrische Durchlaßöffnungen ausgebildet sein, wobei in der Achse jeder Gasdurchlaßöffnung eine Schmelzeaustrittsöffnung vorgesehen ist. Die Schmelzeaustrittsöffnungen sind vorzugsweise in Form von Schmelzeaustrittsnippeln ausgebildet. Die Schmelzeaustrittsnippel münden vorzugsweise in der Ebene des engsten Querschnitts der Gasdurchlaßöffnung.

Le A 20 977

- 8 -

. 11 .

Die Länge der Gasdurchtrittsöffnung in Achsenrichtung soll den Durchmesser der Gasdurchlaßöffnung an der engsten Stelle nicht übersteigen. Vorzugsweise soll sich die Gasdurchtrittsöffnung von der Stelle des engsten Querschnitts in Strömungsrichtung mit einem Öffnungswinkel von mehr als 90° , besonders bevorzugt mehr als 120° , erweitern.

Vorzugsweise sollen ferner die Schmelzeaustrittsnippel des Schmelzetiegels in die Gasdurchlaßöffnung soweit hineinreichen, daß die Schmelzeaustrittsöffnungen in der Ebene münden, in der die Gasdurchtrittsöffnung sich zu erweitern beginnt.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung werden anhand der anliegenden Figuren näher erläutert:

Fig. 1 zeigt beispielhaft eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 2 bis 4 zeigen erfindungsgemäße Gestaltungsmöglichkeiten für die Gasdurchtrittsöffnung.

- 6 -

. 12 .

Figur 1 zeigt einen Metallschmelzetiegel 1, der die Metallschmelze 2 enthält. Der Schmelzetiegel kann z.B. aus Quarzglas, Sinterkeramik oder Graphit bestehen. Der Schmelzetiegel 1 enthält an seiner Unterseite mindestens einen Schmelzeaustrittsnippel 3. Der Schmelzeaustrittsnippel kann z.B. eine Öffnung von 0,3 bis 1 mm Durchmesser aufweisen. Der Schmelzetiegel ist ferner beheizt. Die Beheizung des Schmelzetiegels kann mittels einer Widerstandsheizung 4, die z.B. in eine keramische Masse 5 eingebettet ist, erfolgen. Der Fachmann ist in der Lage, auch andere Möglichkeiten der Beheizung der Schmelze vorzusehen, z.B. eine Hochfrequenzinduktionsheizung, eine direkte elektrische Heizung mittels Elektroden, die in die Schmelze eintauchen, usw. Bei Verwendung eines Graphittiegels kann z.B. die eine Elektrode der Tiegel sein. Ferner ist es möglich, eine Beheizung durch Flammen innerhalb oder außerhalb des Schmelzetiegels vorzusehen. Der Schmelzetiegel 1 ist innerhalb eines Behälters 6 angeordnet, der durch eine Trennwand 7 in einen oberen Gasraum 8 und einen unteren Gasraum 9 unterteilt ist. Die Gasräume 8 und 9 sind durch eine Durchtrittsöffnung 10 verbunden. Die Durchtrittsöffnung 10 ist durch ein in die Trennwand 7 eingepaßtes Formteil 11 ausgebildet. Der obere Gasraum 8 weist eine Gaszufuhrleitung 12 mit einem Ventil 13 zur Einstellung des Gasdrucks im oberen Gasraum 8 auf. Der untere Gasraum 9 enthält eine Gasabfuhrleitung 14 mit einer Förderpumpe 15 zur Einstellung und Aufrechterhaltung des Gasdrucks im unteren Gasraum 9. Der Boden des unteren

Le A 20 977

- 10 -

. 13 .

Gasraums 9 ist konisch ausgebildet und weist eine Schleuse 16 zur Ausschleusung des gebildeten Metallpulvers auf. Ferner kann ein konischer Zwischenboden 17 vorgesehen sein, der der Sammlung und Abtrennung des Metallpulvers vom Gas dient. Dabei kann eine thermische Isolierung 18 insbesondere für den oberen Gasraum vorgesehen sein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Schmelzetiegel 1 mit dem zu zerfasernden Metall gefüllt. Danach wird über das Ventil 13 das gasförmige Medium eingelassen. Wenn das Metall im Tiegel zu schmelzen beginnt, wird mittels der Pumpe 15 der untere Gasraum 9 auf einen Druck von z.B. 10 bis 100 Torr evakuiert und gleichzeitig über das Ventil 13 soviel Gas nachgeliefert, daß im oberen Gasraum ein Druck von z.B. 1 bar aufrechterhalten bleibt. Das zugeführte Gas kann z.B. die Temperatur der Schmelze 2 aufweisen. Wenn das Metall im Tiegel 1 geschmolzen ist, tritt am Nippel 3 ein Schmelzestrom aus, der unter der Wirkung des sich in der Gasdurchtrittsöffnung ausbildenden Druckgradienten aufgeteilt und unter der Wirkung des mit Überschallgeschwindigkeit strömenden Gases zunächst in Fasern 19 ausgezogen wird, wobei die Fasern 19 dann in Tröpfchen 20 zerfallen. Die Abkühlung erfolgt aufgrund der adiabatischen Abkühlung des gasförmigen Mediums beim Hindurchtreten durch die Öffnung 10. Wenn als gasförmiges Medium ein Inertgas eingesetzt wird, kann dieses über die Pumpe 15 und eine nicht gezeichnete Verbindungsleitung über die Gaszu-

Le A 20 977

- 11 -

. 14 .

fuhrleitung 12 in den oberen Gasraum 8 zurückgeführt werden. Das sich bildende Metallpulver wird durch die Schleuse 16 unter Aufrechterhaltung des Gasdrucks im Gasraum 9 periodisch ausgeschleust. Die Zuführung von Metall in den Tiegel 1 kann z.B. durch Nachschieben eines Metallbarrens 21 durch die obere Tiegelöffnung 22 erfolgen, wobei der Barren in Kontakt mit der Schmelze 2 abschmilzt. Das Formteil 11, daß die Gasdurchtrittsöffnung 10 bildet, wird vorzugsweise aus wärmebeständigem Material, z.B. Keramik oder Quarzglas ausgebildet.

Figuren 2 bis 4 zeigen alternative Ausführungsformen für die Ausbildung der Gasdurchlaßöffnung 10. Dabei bezeichnen die Ziffern jeweils gleiche Elemente wie in Figur 1.

Le A 20 977

- 1/2 -

. 15 .

Beispiel

In einer Vorrichtung gemäß Figur 1 wird eine Metallschmelze aus Lötzinn mit einem Schmelzpunkt von 300°C erzeugt. Als gasförmiges Medium wird Luft eingesetzt. Im oberen Gasraum 8 herrscht ein Druck von 1 bar. Im unteren Gasraum 9 wird ein Druck von 0,01 bar aufrechterhalten. Der in der konzentrischen Gasdurchlaßöffnung 10 von 3 mm Durchmesser angeordnete Nippel 3 des Quarztiegels 1 weist einen offenen Querschnitt von 0,5 mm Durchmesser und eine Wandstärke des Nippels von 0,2 mm auf. Das über die Leitung 12 zugeführte Heliumgas hat die Temperatur der Metallschmelze von 300°C. Es werden 19 g Metallpulver pro Sekunde aus einer Schmelzeausflußöffnung 3 erhalten. Das Pulver besteht aus Kugeln mit Durchmessern zwischen 5 μ und 50 μ . Der Schwerpunkt der Durchmesserverteilung liegt bei 10 μ . Nur sehr wenige Pulverteilchen weisen Durchmesser von oberhalb 30 μ auf. Vereinzelt werden Abweichungen von der Kugelform erhalten. Diese Pulverteilchen weisen ellipsenförmige Gestalt auf. Die einzelnen Pulverteilchen haben eine glatte Oberfläche, auf der als unterschiedlich reflektierende Bereiche einzelne Kristallite erkennbar sind, ohne daß die Kugelform gestört ist.

Le A 20 977

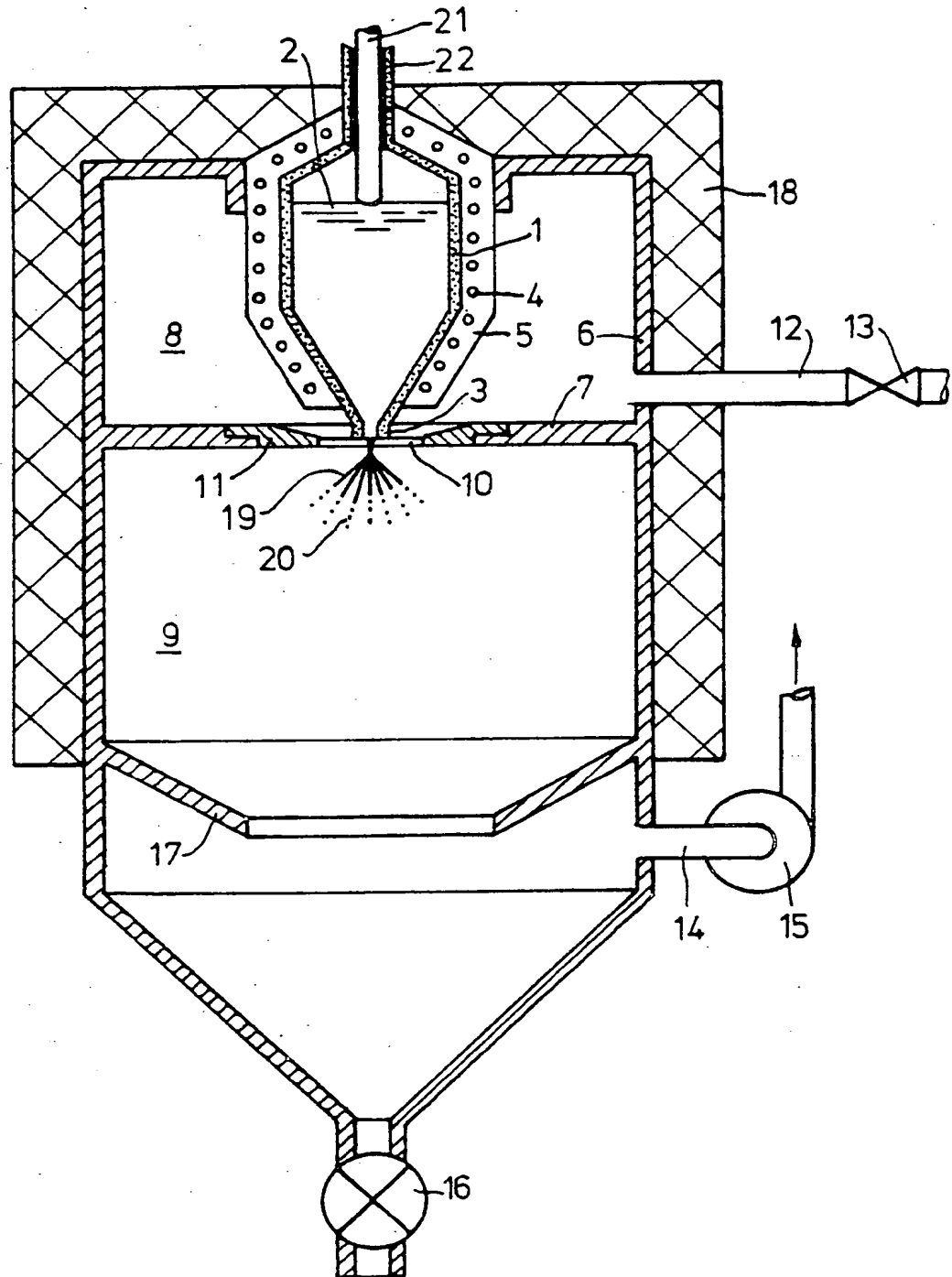


FIG. 1

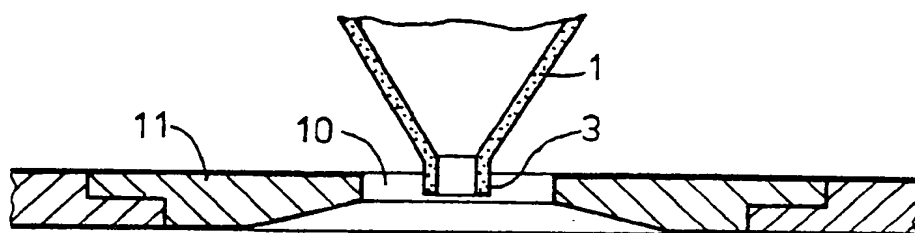


FIG. 2

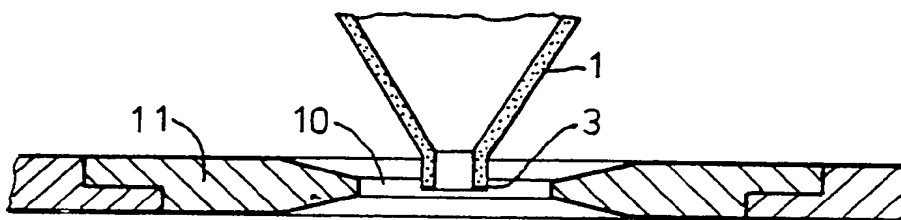


FIG. 3

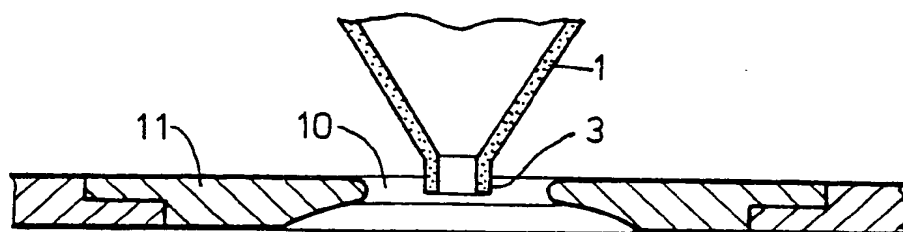


FIG. 4